

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-342341

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

B01J 31/22

C11D 7/18

C11D 7/32

C11D 7/54

D06L 3/02

(21)Application number : 11-046382

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 24.02.1999

(72)Inventor : KUBOZONO TAKAYASU

ONO JUNJI

NOMURA YASUO

YAMAMOTO NOBUYUKI

(30)Priority

Priority number : 10 58920

Priority date : 24.02.1998

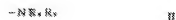
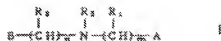
Priority country : JP

## (54) BLEACH-ACTIVATING CATALYST AND BLEACHING AGENT COMPOSITION CONTAINING THE CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the bleaching performance of a peroxy compd. at a low temp. by combining transition metals with a ligand having a specified structure having a specified number of coordinative nitrogen atoms in the molecule in which the center nitrogen is made tertiary nitrogen.

SOLUTION: This catalyst consists of transition metals and a ligand expressed by formula I having three coordinative nitrogen atoms in which the center nitrogen is made to tertiary nitrogen. In the formula, R1, R2 may be same or different and are hydrogen or substd. or unsubstd. hydrocarbon groups, m is 0 to 3, n is 0 to 3, R3 is a substd. or unsubstd. hydrocarbon group or ether group—contg. hydrocarbon group, A and B may be same or different and are expressed by formulae II to V (R4, R5, R7, R8 may be same or different and are hydrogen, hydroxyl groups or substd. or unsubstd. hydrocarbon groups, R6 is hydrogen, substd. or unsubstd. hydrocarbon group, hydrocarbon oxy group or the like, or hydroxyl group and q is 2 to 7). Thereby, effective bleaching by a peroxy compd. for stains or the like can be carried out at a room temp.



特開平11-342341

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	M
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	
C 1 1 D 7/18		C 1 1 D 7/18	
		7/32	
		7/54	
D 0 6 L 3/02		D 0 6 L 3/02	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-46352	(71) 出願人	000008769
(22) 出願日	平成11年(1999) 2月24日		ライオン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平10-58920		東京都墨田区本所1丁目3番7号
(32) 優先日	平10(1998) 2月24日	(72) 発明者	久保岡 隆康
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	小野 淳二
			東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	野村 安雄
			東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)
		最終頁に続く	

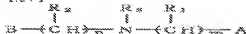
(54) 【発明の名称】 漂白活性化触媒及び該触媒を含有する漂白剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 低濃でのペルオキシ化合物の漂白性能を向上させることができる漂白活性化触媒及びそれを含有する漂白剤組成物を提供する。

【解決手段】 配位性窒素原子を3個有し、中心の窒素原子が3級化された下記一般式(1)で表される配位子と遷移金属とからなる漂白活性化触媒及びこれとペルオキシ化合物とからなる漂白剤組成物。

【化1】

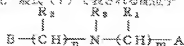


( 1 )

(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は置換されていてもよい炭化水素基を示し、nは0～3の数を示し、mは0～3の数を示し、R<sub>3</sub>は置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基含有炭化水素基を示し、A及びBは同一でも異なってもよく、アミノ基を示す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 配位性酸素原子を3個有し、中心の遷移金属原子が3置換された下記一般式(1)で表される配位子



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素又は置換されていてもよい炭化水素基を示し、mは0～3の数を示し、nは0～3の数を示し、R<sub>3</sub>は置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基含有炭化水素基を示し、A及びBは同一でも異なっていてもよく、それぞれ下記一般式(1)～(V)

と遷移金属とからなる漂白活性化触媒。

【化1】

(1)

【化2】

—N R<sub>4</sub> R<sub>5</sub>

(II)

【化3】

(III)

【化4】



(IV)

【化5】



(V)

(前記式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は同一でも異なっていてもよく、水素、水酸基又は置換されていてもよい炭化水素基を示し、R<sub>6</sub>は水素、置換されていてもよい炭化水素基、置換されていてもよい炭化水素オキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、置換アミノ基、アンモニウム基、置換アンモニウム基、複素環基、アニオン性基又は水酸基を示し、qは2～7の数を示す)で表される基を示す)

【請求項2】 請求項1記載の漂白活性化触媒とペルオキシ化合物とを含有することを特徴とする漂白剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、衣服についたしみ、食器、陶器、ガラス、プラスチック、義歯等の硬表面についた汚れの漂白、カビ取り剤、パルプの漂白、染色排水の処理、洗濯中における染料移動の防止、衣類、硬表面などの殺菌等を行うために広く用いられているペルオキシ化合物に対する漂白活性化触媒、及び該漂白活性化触媒を含有する漂白剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を遊離するか又はそれ自体過酸結合を有する無機の過塩、有機過酸(以下これらの化合物をペルオキシ化合物と略称)、漂白剤中で過酸化水素と反応して有機過酸を発生

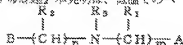
する有機過酸前駆体は漂白剤の有効成分として、これまでに広く使用されている。ところが、過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を遊離するか又はそれ自体過酸結合を有する無機の過塩は、低温では比較的漂白効果が低いため、低温で十分な漂白効果を得るために、これらの化合物を活性化する種々の提案がなされている。有機過酸前駆体により漂白力を向上させる方法では、過酸化水素と等モル量の有機過酸前駆体が必要であり、経済的、環境的にも極少量で有効に漂白性能を向上させる剤が望まれていた。

【0003】そのような化合物として、種々の配位子と遷移金属の組み合わせが提案されている。例えば、米国特許第3,156,654号明細書、米国特許第3,532,634号明細書及び英国特許第984,459号明細書には、EDTA、NTAやピリジンカルボン酸といった通常用いられるキレート剤とCo、Cr等の遷移金属との組み合わせが開示されており、ペルオキシ化合物の分解を触媒するが実質的な漂白の活性化にはあまり寄与しない。また、特公平6-34341号公報や特公平6-70240号公報には、ヒドロキシルカルボン酸を配位子とするマンガン錯体が、特公平6-99719号公報にはポリヒドロキシ化合物を配位子とするマンガン錯体が、特開昭52-155279号公報、特開平1-97267号公報、特開平2-261547号公報、特表平8-503247号公報及び特表平8-50324

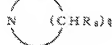
8号公報にはポルフィリン又はフタロシアニンを配位子とする鉄又はマンガン錯体が、特公平7-12437号公報、同7-65674号公報、同7-68543号公報、同7-122076号公報、特開平5-263098号公報及び特開平6-121933号公報等には環状ポリアミンを配位子とするマンガン錯体が、特開平8-67687号公報にはサリチルアルデヒドと多価アミンから合成される Schiff 塩基を配位子とするマンガン錯体が、特開特許第5、021、187号明細書には置換されたジアミンを配位子とする銅錯体が開示されているが、これらはいずれも漂白性能の向上、錯体の安定性、製造のし易さを共に満足するものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温でのべ



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は置換されていてもよい炭化水素基を示し、 $m$ は0〜3の数を示し、 $n$ は0〜3の数を示し、 $R_3$ は置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基含有炭化水素基を示し、 $A$ 及び $B$ は同一でも異なっていて



【化9】



【化10】



(前記式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は同一でも異なってもよく、水素、水酸基又は置換されていてもよい炭化水素基を示し、 $R_6$ は水素、置換されていてもよい炭化水素基、置換されていてもよい炭化水素オキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、置換アミノ基、アンモニウム基、置換アンモニウム基、複素環基、アニオン性基又は水酸基を示し、 $q$ は2〜7の数を示す)で表される基を示す)

【0006】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)において、 $R_1$ 及び $R_2$ は置換されていてもよい炭化水素基を示す。この炭化水素基には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアリールアルキル基が含まれる。この場合、アルキル基の炭素数は1〜20、特に1〜4である

ルオキシ化合物の漂白性能を向上させることができる漂白活性化触媒及びそれを含有する漂白剤組成物を提供することをその課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、3個の配位性窒素原子を分子内に有し、中心の窒素が3級化された特定の構造の配位子を遷移金属と組み合わせることにより、前記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、配位性窒素原子を3個有し、中心の窒素原子が3級化された下記一般式(1)で表される配位子と遷移金属とからなる漂白活性化触媒が提供される。

【化6】

(1)

もよく、それぞれ下記一般式(11)〜(V)

【化7】



【化8】

(11)

(IV)

(V)

ことが好ましく、シクロアルキル基の炭素数は3〜8、特に6であることが好ましく、アリール基又はアリールアルキル基の炭素数は6〜24、特に6〜10であることが好ましい。 $R_1$ 及び $R_2$ は同一又は異なってもよい。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル、アイコシル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。アリールアルキル基としては、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等が挙げられる。前記 $R_3$ 及び $R_4$ には各種の置換基が含まれていてもよいが、この場合の置換基には、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基、四級ア

ンモニウム基、スルオン酸基、チエニル基、カルボン酸基等が包含される。前記アルコキシ基としては、炭素数1〜20のアルキル基を有するアルコキシであることが好ましい。

【0007】R<sub>3</sub>は置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基含有炭化水素基を示す。この場合の炭化水素基には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基が包含される。これらの炭化水素基としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。また、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよいが、この場合の置換基の具体例としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。R<sub>3</sub>はR<sub>1</sub>と同一又は異なっていてもよい。エーテル基含有アルキル基において、それに含まれる全炭素数は2〜30、好ましくは2〜10である。このエーテル基含有アルキル基としては、下記一般式(VI)で表されるものの使用が好ましい。

#### 【化1】

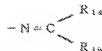


前記式中、R<sub>10</sub>は炭素数1〜4のアルキル基を示し、R<sub>11</sub>は炭素数1〜30、好ましくは1〜4のアルキル基を示す。fは1〜20の数、好ましくは1〜5の数を示す。kは0又は1の数を示す。R<sub>1</sub>はR<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>と同一又は異なっていてもよい。本発明の場合、R<sub>3</sub>は直鎖状アルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

【0008】A及びBは、同一又は異なっていてもよく、前記した一般式(1)〜(V)で表される基の中から選ばれる。これらの式に含まれるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素、水酸基又は置換されていてもよい炭化水素基を示す。この炭化水素基には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアリールアルキル基が包含される。これらの炭化水素基としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。また、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよい



#### 【化13】



前記一般式(VII)においてR<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は水素、水酸基又は置換されていてもよい炭化水素基を示すが、その少なくとも1つは置換されていてもよい炭化水素基又は水酸基である。前記一般式(VIII)においてR<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>は置換されていてもよい炭化水素基を示す。前記炭化水素基には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアリールアルキル基が包含される。この場合の炭化水素基としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと

が、この場合の置換基の具体例としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>としては、水素原子、炭素数1〜4のアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基であるのが好ましい。R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>としては、水素原子又は炭素数1〜4のアルキル基であるのが好ましく、特に、水素又はメチル基であるのが好ましく、最も好ましくは水素である。

【0009】R<sub>1</sub>は水素又は置換基を示す。置換基には、炭化水素基、炭化水素オキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、置換アミノ基、アンモニウム基、置換アンモニウム基、複素環基、アニオン性基及び水酸基等が包含される。前記炭化水素基には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアリールアルキル基が包含される。これらの炭化水素基としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。また、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよいが、この場合の置換基の具体例としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。

【0010】前記炭化水素オキシ基には、アルキルオキシ基(アルコキシ基)、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基及びアリールアルキルオキシ基が包含される。この場合の炭化水素基としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。また、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよいが、この場合の置換基の具体例としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。

【0011】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素が挙げられる。置換アミノ基には、下記一般式(VII)及び(VIII)で表されるものが包含される。

#### 【化12】



と同様のものを示すことができる。また、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよいが、この場合の置換基の具体例としては、前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に関して示したものと同様のものを示すことができる。

【0012】置換アンモニウム基には、そのアンモニウム基の少なくとも1つの水素原子が置換されていてもよい炭化水素基で置換されている鎖状及び環状のアンモニウム基が包含される。鎖状の置換アンモニウム基として

は、下記一般式 (IX) で表されるものが挙げられる。

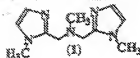


(IX)

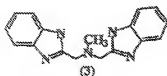
前記式中、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 及び $R_{18}$ は水素又は置換されていてもよい炭化水素基を示すが、その少なくとも一つは置換されていてもよい炭化水素基である。その炭化水素基には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアリールアルキル基が含まれる。この場合の炭化水素基としては、前記 $R_1$ 及び $R_2$ に関して示したものと同様のものを示すことができる。また、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよいが、この場合の置換基の具体例としては、前記 $R_1$ 及び $R_2$ に関して示したものと同様のものを示すことができる。環状アンモニウム基としては、ピリジニウム基等が示される。

【0013】前記複素環基には、ビリジル基や、チエニル基等が挙げられる。また、前記アニオン性基としては、スルホン酸基やカルボン酸基等が挙げられる。

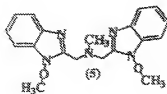
【0014】 $R_3$ としては、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基が好ましく、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル



(1)



(3)



(5)

【0016】

【化14】

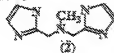
基、イソプロピル基、sec-ブチル基又は水酸基である。

【0015】前記一般式 (I) において、その配位性窒素原子間が2つの炭素で結ばれていること (A又はBか一般式 (II)、(III)、(V) の場合、 $n = m$  は2、(IV) の場合 $n, m$  は1) がより好ましい。また、前記一般式 (I) で表される配位子のうち、3個の配位性窒素原子が遷移金属に対してフェイシャルに配位することができるもの (窒素原子同士がすべてシスになっている) が好ましい。なお、末端のA及びBはそのいずれか一方が、一般式 (II) ~ (V) のいずれかであればよく、残りの一方は一般式 (II) ~ (V) 以外の置換基、例えば (置換) ビリジル基等であってもよい。

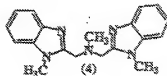
【0016】本発明の一般式 (I) で表される配位子として具体的には、次の化合物が挙げられる。

【0017】

【表1】

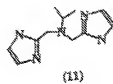
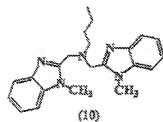
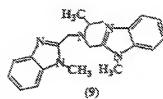
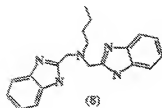
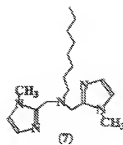
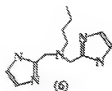


(2)



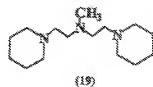
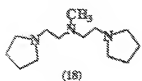
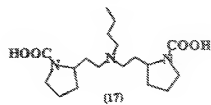
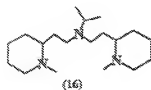
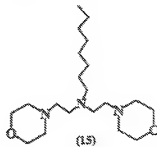
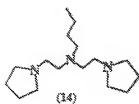
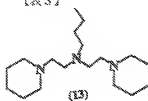
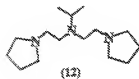
(4)

【表2】



【0019】

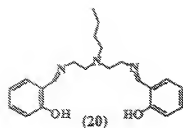
【表3】



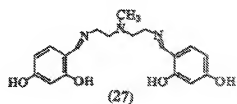
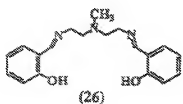
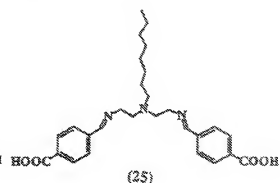
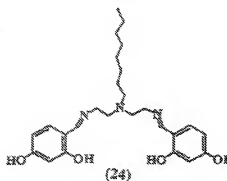
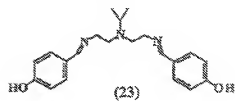
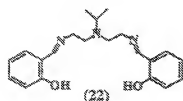
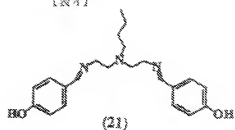
11

12

【0020】



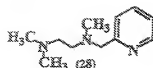
【表4】



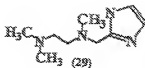
【0021】

【表5】

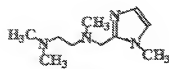




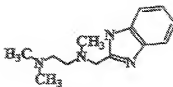
(28)



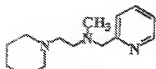
(29)



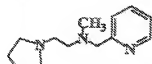
(30)



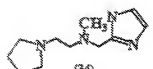
(31)



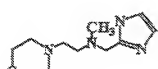
(32)



(33)



(34)



(35)

【0022】本発明において、一般式(1)で表される配位子は一種又は二種以上の混合物として使用することが出来る。本発明で一般式(1)で表される配位子と組み合わせて用いる遷移金属としては、配位性窒素原子と配位結合を形成し得るものであればどのようなものでもよく、このようなものとしては、例えば、Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、V、Ru、Rh、Pd、R、e、WやMo等が挙げられるが、環境安全性を考慮すると、Mn、Fe及びCuが好ましい。また、これらの金属は一種又は二種以上の混合物として使用することが出来る。本発明では、一般式(1)で表される配位子と遷移金属とをそれぞれ別の化合物として用いてもよい。また、該錯体に配位子又は遷移金属イオンを加えることにより遷移金属錯体や配位子の量を調整したものとしてもよい。

【0023】配位子と遷移金属とをそれぞれ別の化合物として用いる場合の遷移金属としては、水溶液に入れた時に遷移金属イオンを放出する化合物であるのが好ましく、水溶性金属錯体が好ましい。例えば、マンガン場合は、硝酸マンガン、硫酸マンガン、塩化マンガン、酢酸マンガン、過塩素酸マンガン、マンガンアセチルアセトナート等が、鉄の場合は、硝酸鉄、硫酸鉄、塩化鉄、過塩素酸鉄、鉄アセチルアセトナート、クエン酸鉄、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸鉄アンモニウム、硫酸鉄アンモニウム等が、銅の場合は、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅、クエン酸銅、アン化銅、シュウ酸銅、塩化アンモニウム銅、酒石酸銅、過塩素酸銅等が好ましい。一方、錯体の対イオンとしては用いられた遷移金属

塩由来のものでも良いし、目的に合わせて対イオン交換をされたものでも良い。好ましい対イオンとしては、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NCS^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $OAc^-$ 、 $BPh_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $RSO_3^-$ や $HSO_4^-$ などが挙げられる。ここで、Rとしては炭素数1~3のアルキル基が挙げられる。

【0024】配位子と遷移金属イオンが結合した錯体として用いる場合、遷移金属源として上記の水溶性塩を用いるのが好ましいが、有機溶媒可溶性塩や遊マンガン酸カリウム等適宜な遷移金属源を用いても良い。本発明で用いる配位子と遷移金属イオンが結合した錯体としては、遷移金属あたり、配位子の数は1個ないし複数個であってもよく、錯体を構成する遷移金属も1個ないし複数個でもよい。従って、錯体は単核、多核、クラスターでもよい。また、多核の錯体を構成している遷移金属は同種であっても異種であってもよい。遷移金属には一般式(1)で示される配位子の他に、水、水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、カルボン酸基、チオール基、ハロゲン等が配位してもよい。多核錯体の架橋種としては酸素、硫黄、ハロゲン原子、アセテート、アチレート、アルコキシド、チオレート、アミド、チオール、ペルオキシド、水酸基等が挙げられる。

【0025】あらかじめ合成される場合の錯体は既知の場合もあるし新規の場合もある。錯体は例えば次に示す方法で合成される。

1) 遷移金属塩と配位子を水中または有機溶媒中で混合し、エボレーターにより濃縮して錯体を得る。

WO 0525159号明細書、特開平8-67687号

## 公報

2) 遷移金属の過塩素酸塩と配位子を水中で混合し、そこに過酸化水素を加え、得られた沈殿を再結晶する。

Masutatsu Suzuki et al., Chem. Lett., 1988, 477

3) 遷移金属塩と配位子を反応させ、一旦酸化剤で酸化後、アルコール性にて遊離酸化する。

特開平7-8801号公報

4) 配位子と過マンガン酸カリウムを有機溶媒中で混合し、得られた沈殿を溶解する。

浅田ら、日本化学会第70春季年会講演予稿集、p511 (1996)

【0026】本発明における一般式(1)で表される配位子と遷移金属の割合はモル比で1:4~200:1が好ましく、より好ましくは1:1~50:1である。漂白液中で錯形成させる場合は遷移金属に対して過剰モル量添加することが好ましいが、必要以上に多量の添加は経済的ではない。錯体をあらかじめ合成する場合は、錯体構造に合った割合で用いるか、又は、どちらかを過剰量用い、錯体合成後、過剰分を取り除けばよい。また、配位子を過剰に用いている場合は必ずしも取り除く必要はなく、そのまま用いてもよい。

【0027】本発明の漂白活性化触媒は、上述した一般式(1)で表される配位子と遷移金属とからなることを特徴とする。この漂白活性化触媒は、漂白液中に遷移金属の量が金属として0.001~1000ppmとなるように添加するのが好ましく、より好ましくは0.005~200ppm、最も好ましくは0.01~100ppmである。また、遷移金属の添加量はペルオキシ化合物に対して0.0001重量% (以下%と略称する) ~10%とするのが好ましく、より好ましくは0.0001~1%である。

【0028】本発明の漂白剤組成物は、上記漂白活性化触媒とペルオキシ化合物とを含有することを特徴とする。

ペルオキシ化合物としては、(a) 過酸化水素、(b) 水溶液中で過酸化水素を遊離するか又はそれと自体過酸化結合を有する無機の過塩、及び(c) 有機過酸が挙げられる。(b) 無機の過塩としては、例えば、アルカリ金属の過塩酸塩、過ほう酸塩、過塩酸塩、過硫酸塩、過硝酸塩などが挙げられる。これらのうち、過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過ほう酸ナトリウム、過硫酸カリウムが特に好ましい。(c) の有機過酸としては、ペルオキシ安息香酸及び置換ペルオキシ安息香酸(ペルオキシ- $\alpha$ -ナフトール酸)や脂肪族、置換脂肪族及びアリールアルキルモノペルオキシ酸(ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、N、N'-フタロイルアミノペルオキシカプロン酸)などのモノペルオキシ酸、アルキルジペルオキシ酸及びアリールジペルオキシ酸(1,1,2-ジペルオキシドデカジオン酸、1,4-ジオン酸、4,4'-スルホニルビスペルオキシ安息香酸)などのジペルオキシ酸が挙げられる。

【0029】また、過酸化水素や水溶液中で過酸化水素を遊離する無機の過塩と共に用いられ、漂白液中で有機過酸を生成する有機過酸前駆体としては、例えばアシアルフェノールスルホネート、アシアルキルフェノールスルホネート、アシアルフェノールカルボキシレート、アシアルクエン酸エステル、アシアルキルフェノールカルボキシレート、芳香族二価カルボン酸と四級化アミンを有するアルコールとのエステル等のエステル類、具体的には、ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホネート、ナトリウムオクタノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウムデカノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウム-3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウムオクタノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンカルボキシレート、ナトリウムデカノイルオキシベンゼンカルボキシレート、ナトリウム-3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンカルボキシレート、アセチルトリエチルシレート、2-(4-メチルシロキシルベンゾイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアルミニウムメトサルフェート、アシルアミド類、具体的にペルオキシ酸前駆体、具体的には、N,N,N-トリメチルアルミニウムトルイルオキシベンゼンスルホネート、2-(N,N,N-トリメチルアルミニウム)エチル-4-スルホニルフェニルカルボネートが挙げられる。

【0030】ペルオキシ化合物を含む漂白剤組成物中に遷移金属、配位子、又はそれらからなる錯体を一緒に配合してもよいし、別々に添加して漂白液中で所望濃度となるよう調整されてもよい。漂白剤組成物中、配位子を0.005~1000ppm、遷移金属を0.001~1000ppm、ペルオキシ化合物0.0001~15%含有するのがよく、有機過酸前駆体を用いる場合には、ペルオキシ化合物100重量部あたり10~100重量部使用するのがよい。漂白剤組成物は粉状でも液体でもよく、遷移金属、配位子、又はそれらからなる錯体が組成物中で安定性を保持するために、適宜それらは遊離又はマイクロカプセル化されてもよい。ペルオキシ化合物の量は使用目的により異なるが、漂白液中に一般に0.0001~15%となるようにするのがよく、好ましくは0.001~10%である。本発明の漂白剤組成物には、漂白液中のpHが7~12、好ましくは8~11となるように、無機、有機ビルダーやpH緩衝剤を含有させるのが好ましい。また、各種界面活性剤、キレート剤、酵素、香料等と併用使用することができる。

【0031】例えば、界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、アルキルポリエトキシエーテル硫酸、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル、パラフィンスルホン酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン

酸、 $\alpha$ -スルホカルボン酸及びそれらのエステル等の水溶性塩、石鹼等のアニオン界面活性剤；ポリオキシアルキルエーテル、ポリオキシアルキルフェニルエーテル等のエトキシ化ノニオン、シュガーエステル、グルコシドエステル、メチルグルコシドエステル、エチルグルコシドエステル、アルキルポリグルコシド等の糖系活性剤、アルキルジエタノールアミド、脂肪酸 $N$ -アルキルグルカミド等のアミド系界面活性剤等のアニオン界面活性剤；アルキルカルボキシヘタイン、アルキルスルホキシヘタイン、アルキルアミドプロピルヘタイン、アルキルアラニート等のアミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体、アルキルアミノキシド等の両性界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等のカチオン界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、本発明の漂白剤組成物中、0～40%含有させるのがよい。

【0032】ビルダーとしては、ゼオライト等のアルミノケイ酸塩、層状珪酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、ほう酸塩、焦磷酸塩、ポリ磷酸塩、トリポリ磷酸塩等の無機ビルダー、エトリロトリリン酸、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、ポリアクリル酸等のポリカルボン酸塩等の有機ビルダーが挙げられる。これらのビルダーは、本発明の漂白剤組成物中、0～40%含有させるのがよい。エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、1-ヒドロキシエチレンジアミン、1-ジホスホン酸等のキレート剤の多量の使用は、漂白浴中で生成した錯体中の遷移金属をキレートしてしまうので好ましくなく、一定量以下、例えば2%以下にとどめることが好ましい。懸剤としてはアルカラージやパー42等が挙げられる。その他、香料、蛍光剤、シリコーン等の増粘剤、過酸化水素の安定化剤等や、他の金属イオン、Ca、Mg、S、I、Al、Zn等を含んでもよい。

【0033】本発明の漂白剤組成物は、特に低温～ぬるま湯程度、例えば5～40℃で優れた漂白効果を示す。被漂白物としては、衣類、ふきん、じゅうたん、食器、陶器、ガラス、プラスチック、義歯等についたしみ、有機物汚れ、黄ばみ物質、ステインの漂白、特に染みとしてカレー、ワイン、果汁、トマトケチャップ、ソース、醤油、血液、草汁、紅茶、コーヒー等や、バルブ、紙、織物、糸等が挙げられる。また、例えば前出の配位子具体例No. 2、6、8、1、18等を有する漂白活性化触媒を含む漂白剤組成物は、洗濯液中の漂白染料の移染防止や染料残量の処理などに優れた効果を発現するので、洗濯液中に衣類から溶出した染料や染料残量等も被漂白物の対象として挙げられる。

【0034】

【発明の効果】本発明の漂白活性化触媒を用いると、衣類などに付いた各種のしみや有機物汚れ、黄ばみ、ステインに対して、室温から中温～アルカリ領域でペルオキシ化合物の漂白を活性化し、有効な漂白を行うことがで

きる。従って、本発明の漂白活性化触媒を含む漂白剤組成物は、各種衣料用の漂白剤、トイレ洗浄剤、自動食器洗浄剤、義歯洗浄剤などの破染剤の洗浄漂白剤・カビ取り剤・バルブの漂白剤、染色排水の処理剤、洗濯中における染料移動の防止剤、衣類、硬表面などの殺菌剤などとして幅広く使用することが出来る。

【0035】

【実施例】次に、参考例及び実施例により本発明を説明する。なお、化合物についてのカッコ内の番号は、前出の配位子の番号に対応する。

【0036】参考例1

脱水したメタノール70ml中に2-イミダゾールアルデヒド1.40g (14.57mmol)及びメチルアミン40%メタノール溶液0.57g (7.34mmol)を溶解し、シアノ水素化ホウ素ナトリウム0.68g (10.95mmol)を攪拌しながらゆっくりと添加した。12時間攪拌した後、減圧下でメタノールを完全に留去し、残留物へ3.5%ホルムアルデヒド水溶液3.13g (36.48mmol)及び90%硝酸溶液2.99g (58.4mmol)を添加し、12時間回流した。減圧下で揮発物を除去した後、残留物をシリカゲルのカラムで精製し、目的の配位子ビス〔1-メチルイミダゾール-2-イル〕メチルメチルアミン(1)を得た。

【0037】参考例2

N,N'-ジメチルエチレンジアミン4.115g (46.7mmol)とピリジン-2-アルデヒド5g (46.7mmol)をメタノール70ml中で混合し、そこへテトラヒドロホウ素ナトリウム1.18g (31.1mmol)を攪拌しながらゆっくり添加した。攪拌は添加終了後、3時間継続した。メタノールを減圧留去後、残留物に3.5%ホルムアルデヒド溶液11.0gと90%硝酸溶液11.0gを緩やかに添加し、18時間回流した。反応溶液を冷却後、濃水酸化ナトリウム水溶液を添加し、遊離したオイル状黄色物質を分離、収集した。オイル状物質の減圧蒸留により、目的の配位子N,N'-ジメチル-N'-メチル-N'-メチル-2-ピリジリルメチルエチレンジアミン(2)の透明液体を得た。

【0038】参考例3

N'-メチル-2,3'-ジアミノジエチルアミン1.48g (12.3mmol)のエタノール溶液15mlとサリチルアルデヒド3.01g (24.7mmol)のエタノール溶液15mlを混合し、70℃で1時間攪拌した。続いて溶液を減圧留去することにより、目的の配位子ビス〔サリチリデンイミノ-2-エチル〕メチルアミン(26)の黄色液体を得た。

【0039】参考例4

イミノジ酢酸ジエチルエステル2.00g (11mmol)にホルムアルデヒド(3.5%)溶液1.00g (12mmol)、硝酸(98%)溶液1.10g (2.3

4 mmol)を加え、室温条件下で10時間攪拌した。室温まで冷却した後、脱イオン水50 ml、炭酸ナトリウムを適量入れ強アルカリ性溶液にした。クロロホルム50 mlで3回反応溶液中から有機物を抽出し、クロロホルム溶液を硫酸ナトリウムで乾燥させた。クロロホルムを減圧下で留去し、得られた油状の生成物をシリカゲルのカラムで分取することにより、N-メチルジ酢酸ジエチルエステルアミンを得た。得られたN-メチルジ酢酸ジエチルエステルアミンをエタノール40 mlに溶解しピロリジン5.25 g (7.4 mmol)を加え還流条件下で24時間攪拌した。室温まで冷却した後、脱イオン水100 ml、炭酸ナトリウムを適量入れ強アルカリ性溶液にした。クロロホルム100 mlで3回反応溶液中から有機物を抽出し、クロロホルム溶液を硫酸ナトリウムで乾燥させた。クロロホルムを減圧下で留去し、得られた油状の生成物をシリカゲルのカラムで分取することにより、目的の配位子ビス(2-ビロリジニル)エチルメチルアミン(18)を得た。

#### 【0040】 参考例5

超音波で脱気したエタノール-水混合溶液(50 vol %)中にN-ジメチル-N'-メチル-2-(2-ビロリジニル)エチレンジアミン0.90 g (4.69 mmol)、酢酸マンガン2水和物(11)1.20 g (4.69 mmol)、酢酸ナトリウム1.01 g (14.0 mmol)を添加した。続いて、過塩素酸を用いてpHを5に調整し、過塩素酸ナトリウム1.60 g (13.1 mmol)を添加した。ここまでの操作は

染みの種類	比較例1 (%)
紅茶	26
カレー	8
ホウレン草	9
赤ワイン	32

表6の結果から明らかなように、中心窒素原子が3級化されている触媒を用いた実施例1だけが各種汚染布に対して高い漂白率を示した。

#### 【0042】 実施例2

過酸化水素0.17%、錯体ビス(μ-アセト)-μ-オキソ-ビス[1N, N'-ジメチル-N'-メチル-2-(2-ビロリジニル)エチレンジアミン]マンガン(11) 過塩素酸塩2.07 ppmになるように調整された水溶液(あらかじめ錯体を形成させ、系中に添加)を用いて実施例1と同様の漂白試験をpH10で行った。得られた漂白率を表7に示す。

#### 【表7】

染みの種類	実施例と(%)				
	No.	過酸化水素(%)	塩化マンガン(μm)	配位子(μm)	漂白率(%)
比較例3		0.17	—	—	26
比較例4		0.17	10.0	—	30
比較例5		0.17	—	39.0	38
実施例3		0.17	10.0	39.0	58

窒素気流下で行った。この溶液を室温で4日間放置し、析出した結晶を濾取することにより目的の錯体ビス(μ-アセト)-μ-オキソ-ビス[1N, N'-ジメチル-N'-メチル-2-(2-ビロリジニル)エチレンジアミン]マンガン(11) 過塩素酸塩の黒色針状結晶を得た。

#### 【0041】 実施例1及び比較例1、2

過酸化水素0.17%、塩化マンガン4水和物10 ppm、N, N'-ジメチル-N'-メチル-2-(2-ビロリジニル)エチレンジアミン39 ppmになるように水溶液を調整し、pH調整剤として炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムを用いてpH10の漂白水溶液を調整した。調整直後に各種染みで汚染した水綿の試験布を室温で30分間浸漬した。30分経過後、水洗いし、乾燥した。布の反射率の測定から下記の式を用いて漂白率を求めた。なお、過酸化水素0.17%のみの場合の結果を比較例1に、配位子として実施例1の配位子の中心窒素原子が3級化されていないN, N'-ジメチル-N'-2-(2-ビロリジニル)エチレンジアミンを用いた場合の結果を比較例2に示す。

漂白率:  $100 \times (C-B) / (A-B)$

A: 染み汚染前の試験布の反射率

B: 染み汚染試験布の反射率

C: 漂白試験後試験布の反射率

得られた漂白率を表6に示す。

#### 【表6】

比較例2 (%)	実施例1 (%)
紅茶	58
カレー	40
ホウレン草	51
赤ワイン	60

表7の結果から明らかなように、本発明はあらかじめ錯体として用いても高い漂白率が得られた。

#### 【0043】 実施例3及び比較例3～5

過酸化水素、Mn塩、N, N'-ジメチル-N'-メチル-2-(2-ビロリジニル)エチレンジアミンを所定量調整し、実施例1と同様の漂白試験をpH10で行った。得られた結果を表8に示す。

#### 【表8】

表8の結果から明らかなように、過酸化水素と配位子の2成分の共存により漂白率の向上が認められたが、過酸化水素、Mnイオン、配位子の3成分を含む系が最も高い漂白率を示した。

【0044】実施例4及び比較例6

過酸化水素0.17%、塩化マンガン4水和物、N、N-

	比較例6	実施例4			
塩化マンガン(ppm)	—	1.0	4.0	10.0	20.0
配位子(ppm)	—	4.0	16.0	39.0	78.0
漂白率(%)	26	42	53	58	58

表9の結果から明らかなように、マンガン塩及び配位子の濃度を変化させても高い漂白率を示した。

【0045】実施例5及び比較例7、8

塩化マンガン4水和物10ppm、各配位子を所定量含み、さらに色素溶液のモデルとしてアリザリンレッド5を27.4ppm含有した水溶液を調整し、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムを用いてpH10に調整した。そこへ過酸化水素0.17%を添加し、特定波長

—ジメチル—N'—メチル—N'—(2-ピリジルメチル)エチレンジアミンを所定量調整し、実施例1と同様の漂白試験をpH10で行った。得られた結果を表9に示す。

【表9】

(510nm)の経時変化を吸光度計で測定することにより、漂白開始100秒後の色素の漂白率を求めた。配位子欄に記載されている番号は前出の配位子の番号に相当する。なお、比較例7は過酸化水素0.17%のみ、比較例8は配位子としてN、N-ジメチル—N'—(2-ピリジルメチル)エチレンジアミンを用いて測定した結果を示した。

【表10】

	配位子(番号)	漂白率(%)
実施例	(28)	100
実施例	(26)	100
実施例	(1)	56
実施例	(18)	49
比較例7	(—)	0.33
比較例8	[N、N-ジメチル—N'—(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン]	6.4

表10の結果から明らかなように、いずれの色素の漂白においても比較例と比べ、本発明は非常に優れた効果を示すことが分かる。この結果は本発明の触媒が染色溶液

の処理や洗濯中の色移り防止剤として優れた効果を有することを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 信之

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内